MOLDED POLYESTER ARTICLE HAVING ANTIMICROBIAL PROPERTY

Patent Number:

JP62195037

Publication date:

1987-08-27

Inventor(s):

ICHIHASHI KUNIO; others: 02

Applicant(s)::

KANEBO LTD; others: 01

Requested Patent:

☐ <u>JP62195037</u>

Application Number: JP19860037083 19860220

Priority Number(s):

IPC Classification:

C08L67/00; C08K9/02

EC Classification:

Equivalents:

JP6094534B

Abstract

PURPOSE:A molded article, consisting of a hydrophilic copolyester containing zeolite based solid particles holding metal ions having germicidal action and having improved persistency of performance thereof for a long period without variation in antimicrobial performance in molding.
CONSTITUTION:A molded polyester article obtained by adding and blending (A) a metallic zeolite

prepared by holding metallic ions having germicidal action, e.g. gold, silver, zinc, etc., in zeolite based solid particles, preferably zeolite having preferably >=150m<2>/g specific surface area (based on anhydrous zeolite) and <=14 molar ratio of SiO2/Al2O3 which are zeolite constituent components, (e.g. analcime, zeolite A, etc.) with (B) a hydrophilic copolyester obtained by copolymerizing ethylene terephthalate or butylene terephthalate as a principal component with polyethylene glycol and/or sodium sulfoisophthalate, e.g. just before molding, and molding the resultant blend.

19 日本国特許庁 JP

可特許出額公開

《公開特許公報(A)

昭62 - 195037

識別記号

庁内整理番号

每公開 昭和62年(1937) 8月27日

C 08 L 67/00 C 08 K 9/02

KKG

6845 - 4 J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

毎発明の名称 抗菌性を有するポリエステル系成形体

⑨特 願 昭61−37083

母出 願 昭61(1986)2月20日

砂発 明 者

邦 夫

枚方市長尾西町3丁目7番2号

砂発 明 者 糸 長

幸司

防府市鐘紡町6番5-305

砂発 明 者 村 田

太 郎 防府市鐘紡町6番8-207

创出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社

東京都墨田区墨田5丁目17番4号

②出 願 人 株式会社获原技研

市橋

草津市橋岡町三番地の2

BEST AVAILABLE COPY

99 #

1. 発明の名称

打島性を有するポリエステル系成形体

2.特許額束の影曲

- (1) 校園作用を有する金属イオンを保持するゼ オライト製器体粒子を含有する製水性共富含 ポリエステルからなる、抗菌性を有するポリ エステル系成形体。
- (3) 校告作用を有する金属イオンが誤、知、他 むからなる訂より選ばれた1 様又は2 様以上 の金属イオンである特許請求の動曲第1 項記 数の収形体。
- (3) 親犬性共連合ポリエスチルがエチレンテレフタレート単位又はプチレンテレフタレート 単位を主致分とし、ポリエナレングリコール 及び/又はスルホイソフタル酸ソーダを共富 分してなる特許請求の範囲第1項記載の成形 は。

8. 爱明白非糖皮质明

(層琴上の利用分野)

本発明は、抗菌性を有するポリエステル系成形体に関する。 更に詳しくは殺菌作用を有する金属イオンを保持するゼネライト系固体粒子を含有するポリエステル系成形体に関するものである。

(従来の技術)

のとならざるを得ない。これに対し、抗菌作用を 有する金属イオンをイオン交換能を有する無機系 固体粒子に保持せしめて、これを無分子体に付与 せしめる方佐があり、既に特闘昭 59 - 188285 **サ公報にて、ゼオライト系団体粒子と有機高分子** 体とから取り、移せオライト系関体粒子の少なく とも一部に投售作用を有する企具イオンを保持せ しめる方法が提案されている。この方法は、基本 的にか無性を有する無機果固体粒子を添加するも のである為、抗節性能の投期熱安定性に優れる有 れさを持つている反面、抗菌性能発揮が成形体液 金付近に存在する抗菌性粒子によるものであるか う以形体の裏面状態により近断性能の差を生ずる **単があり、特にポリエステル泉収形体の如き酸水** 性成形体においては、性能にパラフキを生すると いう欠点を育している。

(発明が解決しようとする問題点)

ポリエチレンテレフタレートに代表される方容 きポリエステルは本質的には従水性である。この 74、抗菌性を有する金属イオンを保持したゼオラ

-8-

するゼオライト英語体粒子を含有する親水性共産 分ポリエステルからなる成形体にかかるものである。

お見門における合案イギンとしては報報効果を 有する金属イギン、例えば Agi 、Cuit 、Zn2+ が 作扱例として挙げられる。また、税割効果を有す う金属イギンを単独または 2 種以上併用して使用 よこともできる。

さまうイトは一般に三次元的に発達した材格構造を引するアルミノシリケートであつて、一般にはAC±Os を基準にしてXM±nの・AC±Os・y8iOt - ZH±O で致わされる。Mはイオン交換可能な金器(キンを食わし、通常は1位~2位の金属であり、単はこの銀子位に対応する。一方又およびソビモれぞれ金属腫化れ、シリカの子数、エは結晶大の数を表わしている。ゼキライトは、その母蛇の大び紹孔子、比楽面積などの異る多くの種類のものが知られている。

しかし本発明で使用するセキライト系遺体だ子 にてな近帰が150m2/g (無大ゼエライト基本) イト系数子が成形体内に最加配合されていても、
成形体表面が本質的には水化して水分を寄せつけず、ゼオライト中の金属イオンが活性化されず、
有効に動かない場合がしば見られる。例えば、
級形体として破粒を考えた場合、 破粒を金属石ケンで代節すると、一層の破水化が適行し、 この値のが助及されて速には気酸性能を消失する事がある。 又成形体の表面のが不活性となり、抗酸性能が低下する事もある。かかる現象を克服する時間で、 表面がある。 ないまで、 表面が不ら現象を見ませまり イトなど ひょう はいるボリエステルを観水化し、 水との調和性を増せば良い事が分った。

本発明は、秘密作用を有する金属イオンを保持するセオライト系面体粒子を含有するポリエステル系成形体において、良好なる抗密性能を持続せしめ、性能のパラツキを解消せしめる事を目的とするものである。

(問題点を解決する為の手段)

本発明は、投密作用を有する金属イオンを保持

-4-

以上であって、ゼオライト機成放分の SiO_2 / $A\ell_2O_8$ モル比は 1.4 以下が好ましく、 1.1 以下がより好ましい。

校的力を有する金属イオン、たとえば銀、倒お よび亜鉛の水番性塩類の溶液はゼオライトとは容 装にイキン交換するので、かかる現象を利用して 必要とする上記の金属イギンをゼオライトの固定 材に保持させるととが可能となるからである。例 えば、8102/A6208 モル比が14以下のセオラ イトにおいては、砂菌作用を有する金属イオンを 料一に保持させることが可能である。加えて、ゼ オライトの SiOz/AE2O8 モル比が14を越える シリカ比率の高いゼオライトの研練、型アルカリ 性は 8 i 0 ₂ の増大とともに増大するが、一方とれ の合理にも長時間を無し、移首的にみてもかかる 森シリカ比率のゼオライトの使用な特策でない。 内迷した SiOg/Al2Ogに14 の円然また社会成中 すうイトは水準的物の通路やえられる利用分野で は、か無性、刺アルカリ性の点よりみでも思分に 使用可能であり、また軽値的にみても安価であり

母かである。この意味からも 8iO±/Aℓ2O1 モル 比は 1 4 以下のものが好ましい。従つて、モレキ コラーシープとして知られている 8iO±/Aℓ2O1 モル比の大きなゼオライトは、本額 発明において は好ましくない。

8i0z/Al2Os のモル比が14以下のゼオライト教材としては天然または合成品の何れのゼオライトも使用可能である。例えば、天然のゼオライトとしてはアナルシン(Analcime: 8i0z/Al2Os = 8.6~5.6)、チャパサイト(Chabazite: 8i0z/Al2Os = 8.6~5.6)、チャパサイト(Chabazite: 8i0z/Al2Os = 8.6~5.6)、カナパサイト(Chabazite: 8i0z/Al2Os = 8.5~10.5)、エリオナイト(Erionite: 8i0z/Al2Os = 6.8~7.4)、フオジャサイト(Faujasite: 8i0z/Al2Os = 6.8~7.4)、フオジャサイト(Faujasite: 8i0z/Al2Os = 8.8~10.0)、フイリァブサイト(Phillipsite: 8i0z/Al2Os = 2.6~4.4)時がかけられる。これらの典型的な天然ゼオライトは本発明に好通である。一方合成ゼオライトの典学的なものとしてはA型ゼオライト(8i0z/Al2Os

-7-

技能が高い。またAg⁺、Cu²⁺およびZn²⁺化対する選択扱業性が大きい利点もある。かかる事果は、本範期のゼオライト粒子台育成形体を教監目的で極々の企業イオンを含有する選集や、水中で使用する時でもAg⁺、Cu²⁺Zn²⁺がゼオライト母体中に変変に長期間保持され、税舶力が長期間持続されることを制味している。

コスで、前記セオライトは、その交換容量が大きく、技能力を有するAg⁺、Cu²⁺ および 2n²⁺ の 色技量を大きくしうる利度がある。また本発明の ゼキライト数子含有成形体の使用目的に取じて、 ビオライト関係粒子に含有させる Ag⁺、Cu²⁺ およ び 2n²⁺ 一速の餌動が舒易にイオン交換で行なえる れるのある。

会等・ゼオライト(無水ゼオライト基準)中に 市から会等の監は、銀については80年最長以下 が好ましく、より好ましい配回は0.001~5度量 等にある。一方本発明で使用する結ねよび曲新に ついては会算・ゼオライト(年大ゼオライト基準) 中に占める事または曲新の異は85度量を展下が 全国イオンはゼオライト系固体粒子にイイオン 技反応により保持されなければならない。イオで 投反応によらず単に吸着あるいれたもの。シンは 力イトとの持続性の持続性の が発展が果まれての特別での が発展が果まれての が発展が、 が発展が、 が発展が、 が発展が、 が発展が、 が発展が、 が発展が、 が発展が、 が表現ないるが、 が表現ないるが、 が表現ないるが、 が表現ないるが、 が表現ないるが、 が表現ないるが、 が表現ないるが、 が表現ない。 が表現ない。 が表現ない。 が表現ないるが、 がまるが、 がまるいるが、 がまるいるので、 がまるいるが、 がまるいるので、 がまるいるが、 がまるいるが、 がまるいるが、 がまるいるが、 がまるいるが、 がまるいるが、 がなるので、 がまるいるが、 がまるので、 がまるいるので、 がまるいるので、 がまるいるので、 がまるいるので、 がまるいるので、 がまるいるので、 がまるので、 はるので、 がまるので、 がなるので、 がなるので、 がなるので、 はないるので、 はないので、 はないるので、 はないるので、 はないので、 はないので、

-8-

好ましく、より好ましい範囲は 0.0 1~1 5 変量 当にある。説、倒および更齢イオンを併用する場合、金属イオンの合計量は金属・ゼオライト(無 水ゼオライト基準)に対し 8 5 変量 8 以下でよく、 好ましい範囲は金属イオンの構成比により左右されるが、およそ 0.0 0 1~1 5 変速 8 にある。

また、銀・斛・亜町以外の金属イオン、例えば ナトリウム・カリウム・カルシウムあるいは他の 金属イオンが共存していても政府効果をさまたげ ることはないので、これらのイオンの残存又は共 存は何らさしつかえない。

マオライトの形状は対象担子状が好きしく、た 子孫は用意に応じて適宜資べばよい。遅みのある 成形体は、例えば各種容易、パイプ、粒状体ある いは太デニールの繊維等へ適用する場合は数まク ロン~数10ミクロンあるいは数100 ミクロン以 上でよく、一方紀デニールの繊維やフイルムに並 型する場合は5ミクロン以下、特に2ミクロン以 下であることが譲ましい。

本籍明で使用する顕木荒市りニステルは、万台

時間882 195037 (4)

4 ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレ ート戦いはポリプチレンテレフタレートを護水化 したものである。以水にさせるに2つの方法があ 5、その一つは、水との刹和性のある物質を共宜 台政分として、本発明に用いられるポリエステル 兵高分子体に導入することである。通当な共憲合 気分としては、分子量が10,000以下、好ましく は4.000以下、更に好ましくは2,000以下の ポリエチレングリコール及び/又はスルホイソフ タル種ソーダである。共直合比率は、ポリエチレ ングリコールの知分には、共動合作に対し少なく ち2班輪が以上、好ましくは4座輪が以上、20 **小角を以内である。スルホイソフタル酸ソーダの** 掛合には、無政分に対し1モル無以上、好ましく に2モルル以上、20モルが以内である。根底を いえて共東台すると、疑形体としての機械的・物 程的われを移移できなくなる。更にポリエチレン ブリコール及びスルホイソフタル解ソーダを併用 すると効果的である。

現状化の分2の方在は、転水化性共通在ポリマ

-11-

の中での成分比率がポリエチレングリコールの場合には、少なくとも2重量が以上、好ましくは4年至以上、好ましくは4年至以内となる様に、又スルエイソフタル酸の場合には、触成分に対し1モル等以上、好ましくは2モルが以上、20モルが以内となる様に選べば良い。以外以上に比率をあげると、収形体としての機械的物性を維持できない。現代はリエチレングリコール及びスルホイソフタル酸ソーダを併用すると効果的である。

いずれの方法で制水化させらにせよ、親水性共 旅分年にドデシルベンゼンスルボン酸ソーダの如う、異応活性利を5次量解以内の範囲で提用する こともできる。

本島側の収売はにおいて、穀幣作用を有する金額イギンを保持しているゼオライト素園体粒子がらめる副会は 0.0 1~5.0 重要を(無水ゼオライト基準)が好ましい。前起の下親値以下の連合は行馬効果の意で不肯とである。一方前記の上設値をはえても経患効果はほぼ不変である上に、成形体の大中変化が大きくなり、成形体としての用途

- を、ポリエステル系線形体の線形跡にポリマー プレンドとして導入することである。例えば、ポ リエチレンテレフタレート放分が8重益为と分子 量1000 のポリエチレングリコール 9 2 返盈 ** と からはるオリエステルエーテルを、ポリエチレン テレフタレート又はポリプチレンテレフタレート とポリマーブレンドの上、成形体を収形する方法 である。抗菌性を有するセオライト茶風体だ子が、 異木成分リッチなポリマー中に予め分散されてい た上で、紋形時にポリマーブレンドするたらは、 更に効果的である。又、抗菌性を有するセオライ ト系固体粒子を、親水放分りッチなポリマー内に 予め分散させておき、政形時にポリエステルとブ レンドでる際に、セオライトを含むポリマーを細 く筋状に無数生せしめるならば、特に有効となる。 第2の方法において用い得る観水性共重合ポリマ ーとは、分子量が10,000以下、好ましくは 4,000以下、更に好ましくは2,000以下のポリ エチレングリコール、スルホイソフタル館ソーダ である。共重台比率は、鼓終の親末性ポリエステ

-12-

が限定される。かかる観点からより好ましい含有 無範囲は 0.05~40 重量 **であり、さらに本発 明の粒子含有成形体を模様化して用いる場合には、 0.05~10 重量 **の範囲が妊娠である。

番加麗食の時期および方法は特に限定されるも のではない。例えば原料モノマーに添加基合後度 合する方法、反応中間体に参加混合する方法、資 合終了時のポリマーに加加混合する方法、ポリマ ーペレットに添加混合して放形する方法、他の為 当なビビグルに予め分散させておき、成形時に狂 入舞加する方法、成形用ドーブ、例えば初名領標 へ舞知混合する方法などがある。以下では簡単の ために、これらの方法を単に「政形体に参加混合 する」と云う。世は用いる花分子はの性質、工程 上の特徴などに応じて散造の方法を抑用すればよ い。通常、成形直的に添加混合する方法が好遇で ある。しかし良けなむ子の分配のためにモノマー に前加減分することが好ましい銀行もある。また 設会無一ゼネライトは放影体に設定する中であっ 紹興を行う。 めがあればなれてはばほう、 100

~ 5 0 0 ℃の範囲で確宜調べばよい。好ましい乾 な条件は新圧下、 1 0 0 ~ 8 5 0 ℃である。

本発明のゼオライトむ子含有成形体はポリエステルを主体としているため、様々な形状、大きさに成型することが可能である。例えば粒状体、フイルム、繊維、各種智器、パイプその他任意の成形体が可能であって、校館力を必要とする用途に傾めて広範囲に利用することができる。

本窓切のセオライト位子含有成形体は、例えば 返合験型、安定剤、蛭用剤、増白剤、有機又は無 機の斑料、無機フィラー及び各種可能剤などを含 有していてもよい。さらに液体や有機が剤を含有 していてもよい。

・セオライトの成形体内での分布のさせ方も適宜工夫すればよいが、前途したように本発明の成形体の数節力は主として成形体の表面付近の金属イオンの動に左右されると考えられることから、 例えば多層構造にしてその外層に本発明のゼオライトを含有せしめる方法がある。 無機の退合には、公知のコンジュゲート初糸技術を利用して

-15-

新型は定路類については Mueller Hinton 培地を、また異語についてはサプロー帝地を使用した。被 競差は生理食塩水に 10⁸個/ml 序遊させ、培地に 0.1 ml コンテージ維で分散させた。次に被験デ イスクをその上に張りつけた。

抗的力の利定に察して、細菌類の場合は87℃で18時間保持して培養後、阻止等形成の有無を観察し、一方真的類の場合は80℃で1週間保持して培養後阻止帯の有無を観察した。

奥西的1~9及び比较例1~6

市取の合成のA型ゼオライト、X型ゼオライト、 Y型ゼオライト及び天然モルデナイトを粉砕し、 平均れ径 0.6~1.5 mm、 比表面積 1.80~900 m2/9 のゼオライト 4 種を掛た。

これらゼオライト粉末各 2 5 0 g を天々、 1/10 M 開 競 級 水 磨 舷 (1) 、 1/20 M 硬 酸 剝 木 帮 核 (11) あ るいは 2 M 塩 化 亜 鉛 木 磨 核 (12) 各 1 ℓ に 加えて 母 られた 麗 音 別 を 、 窒 虚 で 5 時 間 ((11) 、(11) の 場 音) あ るい は 6 0 で 付 近 で 5 時 間 ((11) の 場 音) 復 井 した。 か か る イ オ ン 交換 に よ り み ら れ た 紙 ゼ オ ラ 志一きや型新面系のさや成分に抗菌性の金属=ゼオライトを含むせしめる事が出来る。

また、本発明のセオライト粒子背有效形体からなる収形体は、同位及び異種の放形体と現台、攻いは複合して使用することができる。例えば敏雄の協会であれば、金属・セオライトを含有しない微粒と進紡、促協あるいは交越、交積することにより、異合や機能を広く変更した汎関性微粒構造物とすることが可能である。

(突旌例)

以下、本籍明の実施例について述べる。実施例中、役割効果の評価は以下の試験方法によって行った。

く抗国力の評価試験方法>

ディスク生による抗菌力試験を行なつた。すなわちゼオライト粒子含有皮形体を近径 2 0 m/mのディスクに切折し、被験デイスクとした。 彼後関としては細熱類では Escherichia coli、 Pseudomonas aeruginosa、 Btaphylococcus aureus を用い、異歯類では Candida albicans を用いた。

-16-

イト、期ゼオライトあるいは亜鉛ゼオライトを放心分配により回収し、水洗して透列の金属イオンを除去した後、100~105℃で乾燥してから 新砕し数粉末を掛た。かくして得られた金属ゼオライトを第1表に示す。

比較対照(4)として、A型ゼオライト米乾単数形 末250分を採り、1 M 研 機 樹 水 辞 板 1 化 を 加 え、 室 磁 で 5 時 間 選 発 した。 次 い で 張 引 が 強 後 、 匹 候 イオンが なくなるまで 水 死 し、 1 0 0 ~ 1 0 5 で で 乾 葉 野 砕 した 所、 得 ら れ た 尉 - A 型 ゼオライト に は Cu₁ (80₄)(OH)₄ が 析 出 退 入 し て い た。

又、比較対照何として、前記の金属付与を重く していないゼオライトも、105℃で乾燥、再む 篩したものを得た。

次に、上記各種金属ゼオライトを兼選下200℃で7時間乾燥して、以下の初糸試験に供した。ふち、フェノール/四塩化エタン(6/4)生合産単中で20℃で制定した保限特度0.640のポリエチレンテレフタレート乾燥チップ(PETと終す)、又同複限特度が0.620で、分子量4.60℃

のポリエチレングリコール(第一工祭製楽製)を 7 近年 8 共重合したポリエチレンテレフタレート の妃妹チップ(EDェと略す)、更に同福限粘度 が0.650で、スルホイソフタル触ソーダを8.5 モル%共作合したポリエチレンテレフタレートの 乾燥チップ(CDPと略す)、及び、相対粘度 2.50のポリプチレンテレフタレートチップ(P BTと終す)の各々に、前紀的類金属ゼオライト を6 重量を含有する機に添加して2 8 0 ℃で溶解 混合设ガット状に押出して、冷却切断し20種の マスターチップを得た。次いで該マスターチップ 及び核企園ゼオライト宋岱加のポリスチレンテレ フタレートチップを180℃放圧下にて、水分率 0.01%以下となる盗蛇漿後、1対2の割合で押 出機に供給して訪系・延伸し、丸断面の75アニ ール24フィラメントの延伸糸を得た。また対照 として、金属ゼオライトを含まない通常のポリエ チレンテレフタレートの75アニール24フィラ. メントの蚝伸糸を試作した。

これら延伸を、決々2本合糸して簡揚精煉した

-19-

涵 1 表

会数 - ゼオ ライト - 略 - ゲ	-	ピオライ	金国イオン			
	種類	粒子在 (#)	比妥函错 (m²/g)	植類	含有率 (重量%)	
I - A	A 52	0. 9	620	諔	228	
îi - A		•	•	a	0.88	
D - A	•	•	•	野動	5.7	
I - X	ΧŽ	1.5	880	Ši)	2.48	
I - Y	Y 55	0. 6	892	•	2.19	
1 - м	セルデナイト	1.4	180	•	1.18	
ガロイ	A 42	0.9	620	Ši	1 2.8	
A En a			,	なし	なし	

以复数白

後、Escherichia coli Paeudomonua aeruginosa、Staphylococcus aureua、Candido albicansに対する抗智力を測定した。更に、終間模布をJISL-0217(150法)に単じて20回洗泥した後の抗密力を繋べた。これら武密性能試験の結果を第2表に示す。

第2 表から明らかな通り、イオン交換により銀、 類、亜鉛を保持した金属ゼオライトを2.0 重量米 番加した選水性ポリエステルの簡相布は、 佐羅 前、 佐羅 2.0 回後においても充分な抗菌性を有してい た。これに対し、 P E T 設いは P B T の間積のの 場合には 2.0 回先罹後の抗菌性は消失していた。 又、イオン交換によらず、 針を付与せしめた金属 ゼオライト比較対照のにおいては洗濯的でも充分 な抗菌力はなかった。

-20-

第 2 表

	野茶組合业				抚	(ā	牡	能		
	金属 - ゼオライト	ポリエステル	Eschericha coli		Pseudomonus aeruginosa		Staphylococ- cus aureus		Candida albicans	
-			花瓶的	20回目	凭故前	20回目	先程前	20回目	洗瓶的	20回目
班片 等。1	I - Y	EDP	3	ਹ	0	U	5	0	5	0
- 2	11 - A	•	0	0	0	0	0	0	O	0
- 8	15 - A	•	O	O	0	0	0	0	ō	0
- 4	1 - X	•	0	0	0	0	Ö	Ö	Õ	o
- 5	I - Y	•	0	0	0	O	0	Ō	Ö	0
- 6	I - M		0	C	0	0	\circ	0	Õ	Ó
比較891	対照イ		Δ.	×	Δ	×	Δ	×	Δ	×
- 2	対照ロ	•	×	×	×	×	×	×	×	×
头流的7	I - A	CDP	0	0	0	0	0	0	0	Ô
. 8	11 - A	-	0	0	0	0	0	ő	ŏ	0
• 9	10 - A	•	0	0	0	0	0	o l	Õ	o i
比較例8	対照イ	-	Δ	×	Δ	×	Δ	×	۵	×
- 4	I - A	PET	Δ	×	Δ	- × !	Δ	×	Δ	×
- 5	II - A	-	Δ	×	Δ	× !	Δ	×	Δ	×
• 6	I - A .	PBT	Δ	×	Δ	×	Δ	×	Δ	×

表中の○は阻止帯あり、△はバランキ又は若干の阻止帯あり、×は阻止帯なしを示す。

-22-

(発明の効果)

以上の如く、本発明は、成形時の抗衛性能のパラッキがなく、且つその性能の長期持続性に優れた成形体であった。

出願人 辞 枋 株 式 会 (世界) ・ カネボウ合版 株式会社